

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 547 409 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92120011.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C09K 3/18**

(22) Anmeldetag: **25.11.92**

(30) Priorität: **14.12.91 DE 4141300**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.06.93 Patentblatt 93/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Bettermann, Gerhard, Dr.**
Alfons-Keever-Strasse 54
W-5164 Nörvenich(DE)
Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**
Ehrenstrasse 16
W-5042 Erftstadt(DE)
Erfinder: **Himmrich, Johannes, Dr.**
Steinackerstrasse 45
W-5030 Hürth-Kendenich(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Alkali-Acetaten.**

(57) Zur Herstellung eines korrosionsinhibierenden flüssigen Enteisungsmittels auf der Basis von Alkali-Acetaten legt man in einem mit einer Kühleinrichtung und einer Mischeinrichtung versehenen Reaktionsbehälter 30 bis 50 gewichtsprozentige Alkalilauge vor und dosiert solange 85 bis 100 %ige Essigsäure in den Reaktionsbehälter ein, bis in ihm das Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Alkalilauge (0,30 bis 0,45) : 1 beträgt. Einen Teil dieser Lösung überführt man aus dem Reaktionsbehälter in einen gerührten Lösebehälter und löst darin 0,03 bis 1 Gewichts% Benzotriazol und/oder Tolyltriazol und/oder Imidazol, bezogen auf die Charge, auf. Die dabei erhaltene azolhaltige Lösung trägt man ebenso wie 0,01 bis 0,2 Gewichts% Phosphorsäure, bezogen auf die Charge, in den Reaktionsbehälter ein. Die Eindosierung von Essigsäure in den Reaktionsbehälter setzt man solange fort, bis die Dichte der Lösung im Reaktionsbehälter bei 20 °C 1,07 bis 1,39 g/cm³ beträgt. Jetzt führt man solange kleine Mengen Alkalilauge oder Essigsäure in den Reaktionsbehälter ein, bis der pH-Wert der in ihm befindlichen Lösung 9,2 bis 9,8 beträgt. Schließlich entnimmt man diese Lösung aus dem Reaktionsbehälter als flüssiges Enteisungsmittel.

EP 0 547 409 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsinhibierenden flüssigen Enteisungsmittel auf der Basis von Alkali-Acetaten sowie Benzotriazol und/oder Tolyltriazol und/oder Imidazol und Phosphorsäure als Inhibitoren.

Aus der US-PS 4 855 071 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Enteisungsmittels bekannt, bei welchem man zunächst aus Erdalkali- oder Alkalibasen oder deren Mischungen und Wasser einen Slurry herstellt. In den Slurry trägt man eine Carbonsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen in einer Menge ein, die zur vollständigen Neutralisation der Basen ausreicht sowie soviel Wasser, daß der resultierende Carboxylat-Slurry flüssig und pumpbar ist. Den auf Temperaturen von etwa 40 bis 120 °C erhitzten Carboxylat-Slurry verteilt man in dünner Schicht auf Substrat-Teilchen und trocknet schließlich die beschichteten Substrat-Teilchen.

Das flüssige Enteisungsmittel nach der nicht-veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 40 34 792.3 besteht aus 15 bis 70 Gewichts% Alkaliacetat oder Erdalkaliacetat oder ihren Mischungen, 0,01 bis 1 Gewichts% einer Triazolverbindung oder Imidazolverbindung oder deren Mischungen und Wasser, wobei seine Herstellung durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten erfolgt.

Nachteilig ist bei der aus der deutschen Patentanmeldung bekannten Herstellung, daß Benzotriazol, Tolyltriazol oder Imidazol als Feststoffe in Alkali-Acetat-Lösung eine geringe Löslichkeit und eine niedrige Lösungsgeschwindigkeit aufweisen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur chargenweisen Herstellung eines flüssigen Enteisungsmittels auf der Basis von Alkali-Acetaten und Inhibitoren anzugeben, wobei im Enteisungsmittel die Inhibitoren homogen verteilt sind. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man 30 bis 50 gewichtsprozentige Alkalilauge in einem mit einer Kühleinrichtung und einer Mischeinrichtung versehenen Reaktionsbehälter vorlegt; daß man in den Reaktionsbehälter 85 bis 100 %ige Essigsäure solange eindosiert, bis in ihm das Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Alkalilauge (0,20 bis 0,45) 1, vorzugsweise (0,30 bis 0,40) : 1, beträgt; daß man einen Teil dieser Lösung aus dem Reaktionsbehälter in einen gerührten Lösebehälter überführt und darin 0,03 bis 1 Gewichts% Benzotriazol und/oder Tolyltriazol und/oder Imidazol, bezogen auf die Charge, auflöst; daß man die azolhaltige Lösung in den Reaktionsbehälter ebenso wie 0,01 bis 0,2 Gewichts% Phosphorsäure, bezogen auf die Charge, einträgt; daß man die Eindosierung von Essigsäure in den Reaktionsbehälter solange fortsetzt, bis die Dichte der Lösung im Reaktionsbehälter bei 20 °C 1,07 bis 1,39 g/cm³ beträgt; daß man solange kleine Mengen Alkalilau-

ge oder Essigsäure in den Reaktionsbehälter einführt, bis der pH-Wert der in ihm befindlichen Lösung 9,2 bis 9,8 beträgt und daß man schließlich diese Lösung aus dem Reaktionsbehälter als flüssiges Enteisungsmittel entnimmt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- a) man die mit einem pH-Wert von 9,2 bis 9,8 aus dem Reaktionsbehälter entnommene Lösung filtriert;
- b) man unter Druck filtriert;
- c) man die filtrierte Lösung einem Lagerbehälter zuführt;
- d) die Alkalilauge einen Alkaligehalt von 40 bis 45 Gewichts% aufweist;
- e) die Phosphorsäure 80 bis 85 Gewichts% H₃PO₄ enthält.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die homogene Verteilung von Benzotriazol, Tolyltriazol und/oder Imidazol dadurch erreicht, daß diese Stoffe zunächst in teilneutralisierte Alkalilauge, in der sie sich besonders gut lösen, eingebracht werden, dann als klare Lösung in den Reaktionsbehälter eingeführt wird, bevor der Inhalt des Reaktionsbehälter vollständig neutralisiert wird.

Verwendet man beim Verfahren gemäß der Erfindung chemisch reine Kalilauge und technisch reine Essigsäure, so ist die im Reaktionsbehälter anfallende, pH-Werte zwischen 9,2 und 9,8 aufweisende Lösung wasserklar. Wird jedoch statt chemisch reiner Kalilauge nur technisch reine Kalilauge eingesetzt, so erfolgt eine Ausfällung von Eisenverbindungen, wodurch eine trübe Lösung resultiert, die filtriert werden muß. Da die Eisenverbindungen einen schleimigen Niederschlag bilden, erfolgt die Filtration vorteilhafterweise unter Druck.

Beispiel 1

In einem Reaktionsbehälter (60 m³) wurden 30 t chemisch reine Kalilauge (45 Gewichts% KOH) vorgelegt und über einen Rohrbündel-Wärmeaustauscher (Austauschfläche: 20 m²) umgepumpt. In die Umpumpleitung wurden an der Saugseite der Pumpe 400 kg/h technisch reine Essigsäure (99,9 % CH₃COOH) 29 Stunden eindosiert. Das Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Kalilauge betrug jetzt 0,39 : 1.

In 0,5 m³ dieser Lösung wurde in einem Reaktionsbehälter 47,3 kg Tolyltriazol aufgelöst und die klare tolyltriazolhaltige Lösung saugseitig zur Pumpe in die Umpumpleitung eingeführt. Anschließend wurden auf dem gleichen Weg 23,6 kg Phosphorsäure (85 Gewichts%) sowie 2,8 t Wasser eingetragen. Schließlich wurde die Eindosierung von 400 kg/h Essigsäure in die Umpumpleitung ca. 7 Stunden fortgesetzt; die Dichte der Lösung im Reaktionsbe-

hälter betrug jetzt 1,275 g/cm³ (bei 20 °C). Nach Einführung von weiteren 2,8 t Essigsäure befand sich im Reaktionsbehälter eine wasserklare Lösung mit einem pH-Wert von 9,5 sowie mit einem Tolyltriazol-Gehalt von 0,1 Gewichts% und einem Phosphorsäuregehalt von 0,05 Gewichts%, jeweils bezogen auf die Charge.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, daß anstelle des Tolyltriazols 61 kg Benzotriazol in die teilneutralisierte Kalilauge eingetragen wurden. Die resultierende wasserklare Lösung mit einem pH-Wert von 9,5 enthielt 0,15 Gewichts% Benzotriazol und 0,05 Gewichts% Phosphorsäure, jeweils bezogen auf die Charge.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, daß anstelle des Tolyltriazols 95,5 kg Imidazol in die teilneutralisierte Kalilauge eingetragen wurden. Die resultierende wasserklare Lösung mit einem pH-Wert von 9,5 enthielt 0,2 Gewichts% Imidazol und 0,05 Gewichts% Phosphorsäure, jeweils bezogen auf die Charge.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsinhibierenden flüssigen Enteisungsmittels auf der Basis von Alkali-Acetaten sowie Benzotriazol und/oder Tolyltriazol und/oder Imidazol und Phosphorsäure als Inhibitoren, dadurch gekennzeichnet, daß man 30 bis 50 gewichtsprozentige Alkalilauge in einem mit einer Kühleinrichtung und einer Mischeinrichtung versehenen Reaktionsbehälter vorlegt; daß man in den Reaktionsbehälter 85 bis 100 %ige Essigsäure solange eindosiert, bis in ihm das Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Alkalilauge (0,20 bis 0,45) : 1, vorzugsweise (0,30 bis 0,40) : 1, beträgt; daß man einen Teil dieser Lösung aus dem Reaktionsbehälter in einen gerührten Lösebehälter überführt und darin 0,03 bis 1 Gewichts% Benzotriazol und/ oder Tolyltriazol und/oder Imidazol, bezogen auf die Charge, auflöst; daß man die azolhaltige Lösung in den Reaktionsbehälter ebenso wie 0,01 bis 0,2 Gewichts% Phosphorsäure, bezogen auf die Charge, einträgt; daß man die Eindosierung von Essigsäure in den Reaktionsbehälter solange fortsetzt, bis die Dichte der Lösung im Reaktionsbehälter bei 20 °C 1,07 bis 1,39 g/cm³ beträgt; daß man solange kleine Mengen Alkalilauge oder Essigsäure in den Reaktionsbehälter einführt, bis der pH-Wert der in

ihm befindlichen Lösung 9,2 bis 9,8 beträgt und daß man schließlich diese Lösung aus dem Reaktionsbehälter als flüssiges Enteisungsmittel entnimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einem pH-Wert von 9,2 bis 9,8 aus dem Reaktionsbehälter entnommene Lösung filtriert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Druck filtriert.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die filtrierte Lösung einem Lagerbehälter zuführt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalilauge einen Alkaligehalt von 40 bis 45 Gewichts% aufweist.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäure 80 bis 85 Gewichts% H₃PO₄ enthält.